

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C11D 3/12, 3/37, 11/00		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/41345
			(43) Date de publication internationale: 19 août 1999 (19.08.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00267		(81) Etats désignés: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Date de dépôt international: 8 février 1999 (08.02.99)		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(30) Données relatives à la priorité: 60/074,409 11 février 1998 (11.02.98) US			
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).			
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): AUBAY, Eric [FR/FR]; 14, avenue Galliéni, F-92400 Courbevoie (FR). POPOFF, Christine [US/US]; 7 Marseille Terrace, Morganville, NJ 08512 (US).			
(74) Mandataire: FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).			
(54) Title: SOLID DETERGENT COMPOSITIONS BASED ON SODIUM SILICATE AND AMINE SILICONE			
(54) Titre: COMPOSITIONS DETERGENTES SOLIDES A BASE DE SILICATE DE SODIUM ET DE SILICONE AMINE			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns solid detergent compositions, in particular for washing machines, comprising: at least a surfactant; at least a lamellar crystallised sodium silicate; at least an amine silicone; and optionally an alkaline metal carbonate. The invention also concerns textile fibre articles, coloured in particular, by washing said textiles using an aqueous medium containing said detergent compositions.</p>			
(57) Abrégé			
<p>Compositions détergentes solides, pour lave-linge notamment, comprenant: au moins un agent tensioactif; au moins un silicate de sodium cristallisé lamellaire; au moins un silicone aminé et éventuellement un carbonate de métal alcalin. Procédé de protection des articles en fibres textiles, colorés notamment, par lavage desdits textiles à l'aide d'un milieu aqueux contenant lesdites compositions détergentes.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITIONS DETERGENTES SOLIDES A BASE DE SILICATE DE SODIUM ET DE SILICONE AMINE

La présente invention a pour objet des compositions détergentes solides, pour lave-
5 linge notamment, comprenant au moins un silicate de sodium cristallisé lamellaire et au moins un silicone aminé ; elle a également pour objet un procédé de protection des articles en fibres textiles, en coton notamment, colorés en particulier, par lavage desdits articles à l'aide d'un milieu aqueux contenant lesdites compositions.

L'utilisation des silicates de sodium cristallisés lamellaires dans les compositions
10 détergentes est connue (EP-B-164 515, correspondant à US-A-4,820,439 ; WO92/03525).

Ces composés présentent de bonnes capacités de séquestration des métaux di et trivalents et permettent un enlèvement efficace des salissures. Cet adjuvant de détergence (agent "builder") est également connu pour limiter l'incrustation sur le linge et
15 ainsi de réduire la détérioration des tissus après un nombre répété de lavages.

Néanmoins, cet adjuvant de détergence conduit à une forte augmentation de l'alcalinité dans le milieu lessiviel ; en outre lors d'une utilisation à basse température (30 ou 40°C), il n'est que partiellement dissous. Ces deux phénomènes peuvent engendrer une détérioration des tissus, d'origine mécanique ou chimique.

20 Il a été trouvé que l'addition de silicones aminés à des compositions détergentes comprenant des silicates de sodium cristallisés lamellaires permet de limiter ces phénomènes. Les formules obtenues apportent un enlèvement très efficace des salissures tout en respectant le linge et tout particulièrement les articles colorés, en coton notamment.

25 Selon l'invention, il s'agit de compositions détergentes solides, pour lave-linge notamment, comprenant :

- au moins un agent tensioactif (S)
- au moins un silicate de sodium cristallisé lamellaire (CLS)
- et au moins un silicone aminé (AS).

30 Pour une bonne réalisation de l'invention, lesdites compositions comprennent :

- de 5 à 60% , de préférence de 8 à 40% de leur poids d'au moins un agent tensioactif (S)
- de 3 à 30 % , de préférence de 5 à 20 % de leur poids d'au moins un silicate de sodium cristallisé lamellaire (CLS)
- et de 0,01 à 8 % , de préférence de 0,1 à 5 % , tout particulièrement de 0,3 à 3% de leur
35 poids d'au moins un silicone aminé (AS).

Parmi les agents tensioactifs (S) pouvant être présents, on peut mentionner les agents tensioactifs anioniques ou non-ioniques habituellement utilisés dans le domaine de la détergence pour le lavage du linge, tels que les

agents tensio-actifs anioniques comme

- les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C₈-C₂₀, de préférence en C₁₀-C₁₆, R' un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₃ et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...);
- 5 ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...);
- les alkylsulfates de formule $ROSO_3M$, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₅-C₂₄, de préférence en C₁₀-C₁₈, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés
- 10 éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP;
- les alkylamides sulfates de formule $RCONHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C₂-C₂₂, de préférence en C₆-C₂₀, R' un radical alkyle en C₂-C₃, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus,
- 15 ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP;
- les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C₈-C₂₄, de préférence en C₁₄-C₂₀, les alkylbenzènesulfonates en C₉-C₂₀, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C₈-C₂₂, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans
- 20 GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates
- le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué
- 25 ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...);
- les sophorolipides, tels que ceux sous forme acide ou lactone, dérivés de l'acide 17-hydroxyoctadécénique;

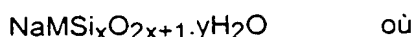
30

agents tensio-actifs non-ioniques comme

- les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C₆-C₁₂ et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102
- 35 commercialisés par Rohm & Haas Cy., les IGEPAL NP2 à NP17 de RHONE-POULENC;
- les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène); à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-

- 9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy, KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy, les SYNPERONIC A3 à A9 de ICI, les RHODASURF IT, DB et B de RHONE-POULENC ;
- 5 . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, l'éthylène glycol, de masse moléculaire en poids de l'ordre de 2000 à 10000, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;
- . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;
- 10 . les acides gras éthoxylés et/ou propoxylés en C₈-C₁₈ contenant de 5 à 25 motifs éthoxylés et/ou propoxylés ;
- . les amides d'acides gras en C₈-C₂₀ contenant de 5 à 30 motifs éthoxylés ;
- . les amines éthoxylées contenant de 5 à 30 motifs éthoxylés ;
- . les amidoamines alcoylées contenant de 1 à 50, de préférence de 1 à 25, tout particulièrement de 2 à 20 motifs oxyalkylène (oxyéthylène de préférence ;
- 15 . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C₁₀-C₁₈ diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C₈-C₂₂ éthyl dihydroxy éthylamines ;
- . les hydrocarbures terpéniques alcoylés tels que les a- ou b- pinènes éthoxylés et/ou propoxylés, contenant de 1 à 30 motifs oxyéthylène et/ou oxypropylène ;
- . les alkylpolyglycosides pouvant être obtenus par condensation (par exemple par
- 20 catalyse acide) du glucose avec des alcools gras primaires (US-A-3 598 865 ; US-A-4 565 647 ; EP-A-132 043 ; EP-A-132 046 ...) présentant un groupe alkyle en C₄-C₂₀, de préférence en C₈-C₁₈, ainsi qu'un nombre moyen de motifs glucose de l'ordre 0,5 à 3, de préférence de l'ordre de 1,1 à 1,8 par mole d'alkylpolyglycoside (APG) ; on peut mentionner notamment ceux présentant
- 25 * un groupe alkyle en C₈-C₁₄ et en moyenne 1,4 motif glucose par mole
- * un groupe alkyle en C₁₂-C₁₄ et en moyenne 1,4 motif glucose par mole
- * un groupe alkyle en C₈-C₁₄ et en moyenne 1,5 motif glucose par mole
- * un groupe alkyle en C₈-C₁₀ et en moyenne 1,6 motif glucose par mole
- commercialisés respectivement sous les dénominations GLUCOPON 600 EC[®],
- 30 GLUCOPON 600 CSUP[®], GLUCOPON 650 EC[®], GLUCOPON 225 CSUP[®], par HENKEL.

Les silicates de sodium cristallisés lamellaires présentent la formule générale suivante :



35

- . le symbole M représente le sodium ou l'hydrogène
- . x est compris entre 1,9 et 4 et y compris entre 0 et 20.

Ce type de silicates cristallisés est décrit dans le brevet EP-A-0 164 514 (US-A-4,664,839 ou US-A-4,820,439) ; leurs méthodes de préparation sont données dans DE-A-3417649 (US-A-4,585,642) et dans DE-A-3742043 (US-A-4,950,310).

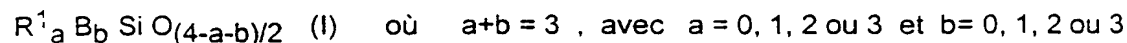
La valeur de x est généralement égale à 2, 3 ou 4 et préférentiellement égale à 2.

- 5 Le symbole M représente de préférence le sodium et y est préférentiellement égal à 0.

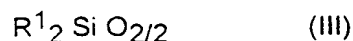
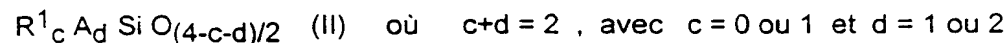
Les formes préférées sont les phases α -, β -, γ - et δ - de $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Ces composés sont disponibles chez Hoechst AG sous les références NaSKS-5, NaSKS-7, NaSKS-11 et NaSKS-6. Le composé le plus adapté à l'invention est la forme δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (NaSKS-6).

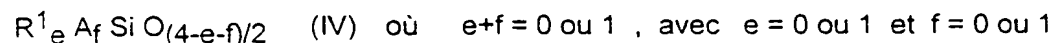
- 10 Pour une bonne réalisation de l'invention, ledit silicone aminé (SA) peut être choisi parmi les aminopolyorganosiloxanes (APS) comprenant des unités siloxanes de formules générales



15



- 20 et éventuellement



formules dans lesquelles,

- 25 * les symboles R^1 identiques ou différents, représentent un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé contenant de 1 à 10 atomes de carbone ou phényle, éventuellement substitué par des groupes fluoro ou cyano

* les symboles A identiques ou différents, représentent un groupe amino primaire, secondaire, tertiaire ou quaternisé, lié au silicium par l'intermédiaire d'une liaison SiC-

* les symboles B identiques ou différents représentent

- 30 . une fonction OH

. une fonction OR, où R représente un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 3 à 6 atomes de carbone, tout particulièrement 4 atomes de carbone

- 35 . une fonction OCOR', où R' représente un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence 1 atome de carbone

. le symbole A.

Préférentiellement, lesdits aminopolyorganosiloxanes (APS) comprennent des unités de formule (I), (II), (III) et éventuellement (IV), où

* dans les unités de formule (I), $a = 1, 2$ ou 3 et $b = 0$ ou 1 et

* dans les unités de formule (II), $c = 1$ et $d = 1$.

D'une manière préférentielle, ledit symbole A est un groupe amino de formule



5 où

* le symbole R^2 représente un groupe alkylène contenant de 2 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote ou d'oxygène,

* les symboles R^3 et R^4 , identiques ou différents représentent

10 . H,

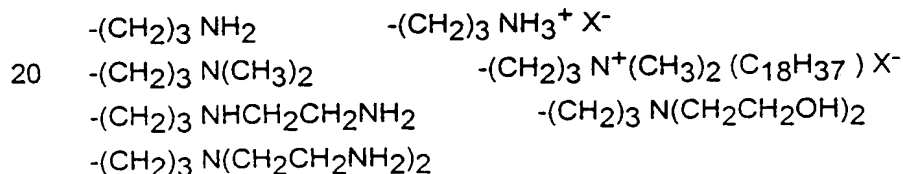
. un groupe alkyle ou hydroxyalkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone,

. un groupe amino alkyle, de préférence primaire, dont le groupe alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement

15 substitué et/ou interrompu par au moins un atome d'azote et/ou d'oxygène,

ledit groupe amino étant éventuellement quaternisé, par exemple par un acide halohydrique ou un halogénure d'alkyle ou d'aryle.

Comme exemple de symbole A, on peut notamment mentionner ceux de formules



Parmi ceux-ci, les formules préférentielles sont

25 $-(CH_2)_3 NH_2$ $-(CH_2)_3 NHCH_2CH_2NH_2$ et $-(CH_2)_3 N(CH_2CH_2NH_2)_2$
D'une manière préférentielle, le symbole R^1 représente des groupes méthyle, éthyle, vinyle, phényle, trifluoropropyle, cyanopropyle. Il représente tout particulièrement le groupe méthyle (au moins majoritairement).

30 Préférentiellement, le symbole B représente un groupe OR où R contient de 1 à 6 atomes de carbone, tout particulièrement 4 atomes de carbone, ou le symbole A. D'une manière toute préférentielle, le symbole B est un groupe méthyle ou butoxy.

D'une manière préférentielle, ledit silicone aminé est au moins substantiellement linéaire. Tout préférentiellement, il est linéaire, c'est-à-dire ne contient pas de motifs de formule (IV).

35 Il peut présenter une masse moléculaire moyenne en nombre de l'ordre de 2000 à 50 000, de préférence de l'ordre de 3000 à 30 000.

Pour une bonne réalisation de l'invention, lesdits silicones aminés (SA) ou lesdits aminopolyorganosiloxanes (APS) peuvent présenter dans leur chaîne, pour 100 atomes

de silicium total, de 0,1 à 50, de préférence de 0,3 à 10, tout particulièrement de 0,5 à 5 atomes de silicium aminofonctionnalisés.

D'une manière avantageuse, lesdites compositions détergentes de l'invention comprennent en outre un carbonate de métal alcalin, en quantité pouvant aller de 5 à 30%, de préférence de 10 à 25% de leur poids.

Lesdites compositions détergentes peuvent en outre comprendre des additifs usuels des compositions détergentes solides, comme

des adjuvants de détergence ("builders") minéraux autres ou organiques, tels que

- 10 - les polyphosphates (tripolyphosphates, pyrophosphates, orthophosphates, hexamétaphosphates) de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines
- les tetraborates ou les précurseurs de borates
- les silicates de métaux alcalins amorphes
- les cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) riches en atomes de silicium sous forme Q2 ou
- 15 Q3, décrits dans EP-A-488 868, pour les compositions détergentes en poudre
- les aluminosilicates cristallins ou amorphes de métaux alcalins (sodium, potassium) ou d'ammonium, tels que les zéolithes A, P, X, ...
- les polyphosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de méthylène diphosphonates, ...)
- 20 - les sels hydrosolubles de polymères ou copolymères carboxyliques tels que les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maléique, acide fumarique, acide itaconique, acide mésaconique, acide citraconique, acide
- 25 méthylènemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)
- les éthers polycarboxylates (acide oxydisuccinique et ses sels, tartrate monosuccinic
- 30 acide et ses sels, tartrate disuccinic acide et ses sels
- les éthers hydroxypolycarboxylates
- l'acide citrique et ses sels, l'acide mellitique, l'acide succinique et leurs sels
- les sels d'acides polyacétiques (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates)
- 35 - les acides alkyl C5-C20 succiniques et leurs sels(2-dodécénylsuccinates, lauryl succinates, ...)

- les esters polyacétals carboxyliques
- l'acide polyaspartique, l'acide polyglutamique et leurs sels
- les polyimides dérivés de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique
- 5 - les dérivés polycarboxyméthylés de l'acide glutamique [comme l'acide N,N-bis(carboxyméthyl)glutamique et ses sels, de sodium notamment] ou d'autres acides aminés
- les aminophosphonates tels que les nitrilotris(méthylène phosphonates)
- les composés aromatiques polyfonctionnels tels que les dihydroxydisulfobenzènes
- 10 des agents anti-salissures, en quantités de l'ordre de 0,01-10%, de préférence de l'ordre de 0,1 à 5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids, agents tels que
- les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose
- les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylènes tels que les polyvinylacétates
- 15 greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048)
- les alcools polyvinyliques
- les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène téréphtalate, avec un rapport molaire (nombre de motifs) éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate / (nombre de motifs) polyoxyéthylène
- 20 téréphtalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, les motifs polyoxyéthylène téréphtalates présentant des unités polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 300 à 10000, avec une masse moléculaire du copolyester de l'ordre de 1000 à 100 000
- les copolymères polyesters à base de motifs éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate et polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, avec un rapport molaire (nombre
- 25 de motifs) éthylène téréphtalate et/ou propylène téréphtalate / (nombre de motifs) polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène de l'ordre de 1/10 à 10/1, les motifs polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 250 à 10000, avec une masse moléculaire du copolyester de l'ordre de 1000 à 100 000
- (US-A-3 959 230, US-A-3 962 152, US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857,
- 30 US-A-4 770 666, EP-A-253 567, EP-A-201 124)
- les copolymères éthylène ou propylène téréphtalate / polyoxyéthylène téréphtalate comportant des motifs sulfoisophtaloyles dans leur chaîne (US-A-4 711 730 ; US-A-4 702 857 ; US-A-4 713 194)

- les oligomères copolyesters téréphtaliques à terminaison polyalkylèneoxyalkyles sulfonés, sulfoaroyles et contenant éventuellement des motifs sulfoisophtaloyles dans leur chaîne (US-A-4 721 580 ; US-A-5 415 807 ; US-A-4 877 896 ; US-A-5 182 043 ; US-A-5 599 782 ; US-A-4 764 289 ; EP-A-311 342 ; WO92/04433 ; WO97/42293)
- 5 - les copolyesters téréphtaliques sulfonés de masse moléculaire inférieure à 20 000, obtenus par exemple à partir d'un diester de l'acide téréphtalique, d'acide isophtalique, d'un diester de l'acide sulfoisophtalique et d'un diol, éthylène glycol en particulier (WO95/32997)
- les polyesters-polyuréthanes obtenus par réaction d'un polyester de masse moléculaire en nombre de 300-4000 obtenu à partir d'un diester d'acide téréphtalique, éventuellement
10 d'un diester d'acide sulfoisophtalique et d'un diol, sur un prépolymère à groupements isocyanates terminaux obtenus à partir d'un polyoxyéthylène glycol de masse moléculaire de 600-4000 et d'un diisocyanate (US-A-4 201 824)
- les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de
15 l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéréphtalate et du 1,2 propylène diol, présentant de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4 968 451).
- des agents antiredéposition, en quantités d'environ 0,01-10% en poids pour une composition détergente en poudre, agents tels que
- les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-
20 A-4 597 898, EP-A-11 984)
- la carboxyméthylcellulose
- les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophtalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926)
- 25 - les polyvinylpyrrolidones
- des agents de blanchiment, en quantité d'environ 0,1-20%, de préférence 1-10% du poids de ladite composition détergente en poudre, tels que
- les perborates tels que le perborate de sodium monohydraté ou tétrahydraté
- les composés peroxygénés tels que le carbonate de sodium peroxyhydraté, le
30 pyrophosphate peroxyhydraté, l'urée peroxyhydratée, le peroxyde de sodium, le persulfate de sodium
- les acides percarboxyliques et leurs sels (appelés "percarbonates") tels que le monoperoxyphthalate de magnésium hexahydraté, le métachloroperbenzoate de magnésium, l'acide 4-nonylamino-4-oxoperoxybutyrique, l'acide 6-nonylamino-6-

oxoperoxyacproique, l'acide diperoxydodécanedioïque, le nonylamide de l'acide peroxysuccinique, l'acide décylidiperoxysuccinique.

de préférence associés à un activateur de blanchiment générant in situ dans le milieu lessiviel, un peroxyacide carboxylique ; parmi ces activateurs, on peut mentionner, la
5 tetraacétyléthylène diamine, la tetraacétyl méthylène diamine, le tetraacétyl glycoluryl, le p-acétoxybenzène sulfonate de sodium, le pentaacétyl glucose, l'octaacétyl lactose, ...

des agents de fluorescence , en quantité d'environ 0,05-1,2% en poids, agents tels que les dérivés de stilbène, pyrazoline, coumarine, acide fumarique, acide cinnamique,
10 azoles, méthinecyanines, thiophènes, ...

des agents supprimeurs de mousses, en quantités pouvant aller jusqu'à 5% en poids, agents tels que

- les acides gras monocarboxyliques en C₁₀-C₂₄ ou leurs sels alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines, les triglycérides d'acides gras
- 15 - les hydrocarbures saturés ou insaturés aliphatiques, alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques, tels que les paraffines, les cires
- les N-alkylaminotriazines
- les monostéarylphosphates, les monostéaryl alcool phosphates
- les huiles ou résines polyorganosiloxanes éventuellement combinées avec des
20 particules de silice

des agents adoucissants, en quantités d'environ 0,5-10% en poids, agents tels que les argiles

des enzymes en quantité pouvant aller jusqu'à 5 mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3mg d'enzyme active /g de composition détergente, enzymes telles que les
25 protéases, amylases, lipases, cellulases, peroxydases (US-A-3 553 139, US-A-4 101 457, US-A-4 507 219, US-A-4 261 868)

et d'autres additifs tels que

- des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, propanediol, éthylène glycol, glycérine)
- 30 - des agents tampons ou des charges comme le sulfate de sodium, les carbonates ou bicarbonates de métaux alcalino-terreux.
- des pigments

Un deuxième objet de l'invention consiste en un procédé de protection des articles en fibres textiles, en coton notamment, colorés en particulier, par lavage desdits articles à

l'aide d'un milieu aqueux contenant de l'eau et une quantité efficace desdites compositions détergentes telles que définies ci-dessus.

Ledit milieu aqueux peut contenir de l'ordre de 0,5 à 10 grammes/litre de composition détergente.

- 5 Il peut s'agir de lavages industriels ou ménagers, en machine à laver ou à la main. Les opérations de lavage peuvent être réalisées à une température de l'ordre de 25 à 90°C, de préférence de 30 à 60°C.

10 L' exemple suivant est donné à titre illustratif.

Exemple

Le silicone aminé mis en oeuvre est l'aminopolydiméthylsiloxane de formule

15
$$\text{MeO-Si (Me)}_2\text{-O-[Si (Me)}_2\text{-O]}_x\text{-[Si (Me)(A)-O]}_y\text{-Si (Me)}_2\text{ OMe}$$

où

. x est égal à 135 et y à 1,5

. A représente le groupe $\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2$

. Me représente le groupe méthyle

20

On prépare quatre formulations détergentes A, B, C, et D, dont seule la composition B répond à l'invention ; les autres sont données à titre comparatif. Leur composition est donnée au tableau 1.

25 MESURE DE LA PROTECTION DES COULEURS

PRINCIPE

Il consiste à effectuer, dans des conditions définies, 15 lavages d'un échantillonnage de plusieurs tissus colorés en coton. L'efficacité de protection des couleurs est testée en
30 lave linge automatisé. L'évaluation proprement dite s'effectue par une mesure de réflectance. Les tissus sont examinés avant et après 15 lavages. La variation de couleur ainsi enregistrée (ΔE^*) constitue la perte de couleur sur chaque type de tissu.

APPAREILLAGES - RÉACTIFS

35 * Lave linge automatisé AEG Lavamat 2050 Turbo :

Lave linge commercial à hublot frontal - cycles de lavage à 40°C - volume d'eau au lavage : 13 litres

Programme enregistré : 15 cycles de lavage

* Réflectomètre LUCI100 - Dr Lange :

Il s'agit d'un appareil de réflectance utilisé pour mesurer les couleurs des tissus avant et après lavage.

* 6 Torchons : en coton écru référencé 402MBLI (provenance D. PORTHAULT SA)

5 * 4 Serviettes (comme ballast) : Serviette éponge en coton blanc bouclettes 500 g/m² (provenance D. PORTHAULT SA)

* Echantillonnage de 7 différents tissus commerciaux colorés ou blancs

. coton tricoté bleu (tissu de "T shirt")

. coton tissé violet

10 . coton tissé rouge

. coton "blue jean"

. coton tissé rouge (tissu de pyjama)

. poyester/coton blanc désapprêté 3 fois

. polyester blanc

15

MODE OPERATOIRE

Conditions de lavage :

Température de lavage : 40°C

Durée : environ 67 mn

20 Nombre de lavage : 15

Charge de linge : 2,5 kg en sec (4 serviettes + 6 torchons +
tissus colorés)

Volume du bain : 13 litres \pm 1 litre

Dureté de l'eau : environ 23°TH français

25 Concentration formule lessivielle : 5 \pm 0,1g/l

Mode opératoire : 5 étapes

. Mesure de couleur des éprouvettes de tissus neufs

. Couture des éprouvettes de tissus colorés sur les torchons afin d'éviter l'effilochage au cours des lavages successifs

30 . réalisation des 15 lavages sans séchage entre les cycles

. séchage à l'air libre

. mesure de couleurs sur les tissus lavés

Les couleurs sont mesurée sur réflectomètre LUCI100 :

Le système de mesure utilisé est le CIE-L* a* b* (DIN6174, CIE-LAB 1976).

35 Il se décompose comme suit :

L* correspond au degré de blanc sur une échelle blanc - noir.

L*=100 pour une éprouvette blanche

L*=0 pour une éprouvette noire

a* situe la couleur dans une gamme allant du vert au rouge.

a* ≥ 0 la couleur tire sur le rouge.

a* ≤ 0 la couleur tire sur le vert

b* situe la couleur dans une gamme allant du jaune au bleu.

5 b* ≥ 0 la couleur tire sur le jaune.

b* ≤ 0 la couleur tire sur le bleu.

Chaque éprouvette de tissu est mesurée en 5 points différents (un au centre et un à chaque coin) et la moyenne des composantes L*, a* et b* est calculée.

10 EXPLOITATION DES RÉSULTATS :

Le réflectomètre est équipé d'un logiciel qui calcule indirectement le ΔE^* à partir des données enregistrées précédemment. Cette valeur correspond à la variation de couleur enregistrée sur le tissu après lavage et est exprimée comme suit :

$$\Delta L^* = L^* \text{ après lavage} - L^* \text{ avant lavage}$$

$$15 \quad \Delta a^* = a^* \text{ après lavage} - a^* \text{ avant lavage}$$

$$\Delta b^* = b^* \text{ après lavage} - b^* \text{ avant lavage}$$

La perte de couleur pour chaque tissu est alors donnée par l'expression suivante :

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

20 La perte de couleur cumulée est calculée comme la somme des pertes de couleurs des tissus colorés.

Les formulations détergentes A, B, C et D, dont la composition (exprimée en parties en poids) figure au tableau 1 ci-dessous, sont testées comme ci-dessus décrit.

Les résultats obtenus figurent au tableau 2.

25 Ces résultats montrent que :

- seule la formule B selon l'invention apporte une très bonne protection des couleurs après un nombre répétés de lavage en machine ;
 - la formule D, sans silicate lamellaire, donne une moins bonne protection des couleurs
 - les formules A et C sans silicone aminé, conduisent à un endommagement plus
- 30 important des couleurs.

TABLEAU 1

Constituants	Formulation			
	A comparatif	B	C comparatif	D comparatif
Tensioactif anionique Lauryl alkène benzène sulfonate de sodium	8	8	8	8
Tensioactif anionique Sulfofon TA85	2,3	2,3	2,3	2,3
Tensioactif non ionique Symperonic A7 (alcool éthoxylé à 7 OE)	6,8	6,8	6,8	6,8
Savon	2	2	2	2
Tensioactif cationique Alkyltriméthylammonium bromure cetrimide	1,1	1,1	1,1	1,1
Percarbonate de sodium	17,8	17,8	17,8	17,8
TAED granulé	5,5	5,5	5,5	5,5
Zeolithe 4A	14,1	14,1	14,1	14,1
Silicone aminé	0	2	0	2
Silicate lamellaire SKS6 de Hoechst	14	14	0	0
Silicate amorphe Na ₂ O, 2SiO ₂ atomisé	0	0	16,1	16,1
Citrate sodium	7,1	7,1	7,1	7,1
Sulfate de sodium	4,5	2,5	2,4	0,4
Carbonate de sodium	11,1	11,1	11,1	11,1
Phosphonate Dequest 2016	0,4	0,4	0,4	0,4
Polyacrylate Sokalan cp5	4,9	4,9	4,9	4,9
Esperase	0,2	0,2	0,2	0,2
Termamyl	0,2	0,2	0,2	0,2

TABLEAU 2

Tissu	Formulation			
	A	B	C	D
Tissu coton tricoté bleu	3,62	1,62	1,70	3,72
Tissu coton tissé rouge	7,16	4,70	7,10	5,40
Tissu coton tissé violet	4,76	2,35	6,86	3,51
Blue jean	4,58	3,70	11,49	3,16
Tissu coton tissé rouge (pyjama)	0,90	0,58	1,08	1,06
Polyester coton désapprêté 3 fois	3,03	1,86	2,01	2,18
Polyester	1,16	0,59	1,98	1,57
Perte de couleur cumulée ΔE	21,02	12,95	28,23	16,85

REVENDICATIONS

1) Compositions détergentes solides comprenant :

- au moins un agent tensioactif (S)
- au moins un silicate de sodium cristallisé lamellaire (CLS)
- 5 - et au moins un silicone aminé (AS).

2) Compositions selon la revendication 1), caractérisées en ce qu'elles comprennent :

- de 5 à 60% , de préférence de 8 à 40% de leur poids d'au moins un agent
- 10 tensioactif (S)
- et de 3 à 30 % , de préférence de 5 à 20 % de leur poids d'au moins un silicate de sodium cristallisé lamellaire (CLS)
- de 0,01 à 8 % , de préférence de 0,1 à 5 % , tout particulièrement de 0,3 à 3% de leur poids d'au moins un silicone aminé (AS).

15

3) Compositions détergentes selon la revendication 1) ou 2), caractérisées en ce que ledit silicone aminé (SA) est choisi parmi les aminopolyorganosiloxanes (APS) comprenant des unités siloxanes de formules générales

20 $R^1_a B_b Si O_{(4-a-b)/2}$ (I) où $a+b = 3$, avec $a = 0, 1, 2$ ou 3 et $b = 0, 1, 2$ ou 3

$R^1_c A_d Si O_{(4-c-d)/2}$ (II) où $c+d = 2$, avec $c = 0$ ou 1 et $d = 1$ ou 2

$R^1_2 Si O_{2/2}$ (III)

25

et éventuellement

$R^1_e A_f Si O_{(4-e-f)/2}$ (IV) où $e+f = 0$ ou 1 , avec $e = 0$ ou 1 et $f = 0$ ou 1

formules dans lesquelles,

- 30 * les symboles R^1 identiques ou différents, représentent un radical aliphatique linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé contenant de 1 à 10 atomes de carbone ou phényle, éventuellement substitué par des groupes fluoro ou cyano
- * les symboles A identiques ou différents, représentent un groupe amino primaire, secondaire, tertiaire ou quaternisé, lié au silicium par l'intermédiaire d'une liaison SiC-,
- 35 * les symboles B identiques ou différents représentent
 - . une fonction OH

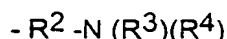
. une fonction OR, où R représente un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 3 à 6 atomes de carbone, tout particulièrement 4 atomes de carbone

- 5 . une fonction OCOR', où R' représente un groupe alkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence 1 atome de carbone
 . le symbole A.

4) Compositions détergentes selon la revendication 3), caractérisées en ce que

- * dans les unités de formule (I), $a = 1, 2$ ou 3 et $b = 0$ ou 1 , et
 10 * dans les unités de formule (II), $c = 1$ et $d = 1$.

5) Compositions détergentes selon la revendication 3) ou 4), caractérisées en ce que ledit symbole A est un groupe amino de formule



15 où

* le symbole R^2 représente un groupe alkylène contenant de 2 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote ou d'oxygène,

- * les symboles R^3 et R^4 , identiques ou différents représentent
 20 . H,

. un groupe alkyle ou hydroxyalkyle contenant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone,

- . un groupe amino alkyle, de préférence primaire, dont le groupe alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement
 25 substitué et/ou interrompu par au moins un atome d'azote et/ou d'oxygène, ledit groupe amino étant éventuellement quaternisé.

6) Compositions détergentes selon l'une quelconque des revendications 3) à 5), caractérisées en ce que le symbole A a pour formule

- | | | |
|----|-------------------------------|--|
| 30 | $-(CH_2)_3 NH_2$ | $-(CH_2)_3 NH_3^+ X^-$ |
| | $-(CH_2)_3 N(CH_3)_2$ | $-(CH_2)_3 N^+(CH_3)_2 (C_{18}H_{37}) X^-$ |
| | $-(CH_2)_3 NHCH_2CH_2NH_2$ | $-(CH_2)_3 N(CH_2CH_2OH)_2$ |
| | $-(CH_2)_3 N(CH_2CH_2NH_2)_2$ | |

- 35 7) Compositions détergentes selon l'une quelconque des revendications 3) à 6), caractérisées en ce que le symbole R^1 représente un groupe méthyle, éthyle, vinyle, phényle, trifluoropropyle, cyanopropyle, tout particulièrement le groupe méthyle.

- 8) Compositions détergentes selon l'une quelconque des revendications 3) à 7), caractérisées en ce que le symbole B représente
- . un groupe OR où R contient de 1 à 6 atomes de carbone, tout particulièrement 4 atomes de carbone,
- 5 . ou le symbole A.

- 9) Compositions détergentes selon l'une quelconque des revendications 1) à 8), caractérisées en ce que ledit silicone aminé est au moins substantiellement linéaire, de préférence totalement linéaire.

10

- 10) Compositions détergentes selon l'une quelconque des revendications 1) à 9), caractérisées en ce que ledit silicone aminé présente une masse moléculaire moyenne en nombre de l'ordre de 2000 à 50 000, de préférence de l'ordre de 3000 à 30 000.

15

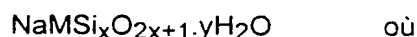
- 11) Compositions détergentes selon l'une quelconque des revendications 1) à 10), caractérisées en ce que ledit silicone aminé (SA) ou ledit aminopolyorganosiloxane (APS) présente dans sa chaîne, pour 100 atomes de silicium total, de 0,1 à 50, de préférence de 0,3 à 10, tout particulièrement de 0,5 à 5 atomes de silicium aminofonctionnalisés.

20

- 12) Compositions détergentes selon l'une quelconque des revendications 1) à 10), caractérisées en ce que ledit agent tensioactif (S) est anionique ou non-ionique.

- 13) Compositions détergentes selon l'une quelconque des revendications 1) à 12), caractérisées en ce que ledit silicate de sodium cristallisé lamellaire présente la formule générale suivante :

25



- . le symbole M représente le sodium ou l'hydrogène
- . x est compris entre 1,9 et 4 et y compris entre 0 et 20.

30

- 14) Compositions détergentes selon la revendication 13), caractérisées en ce que
- x est égal e à 2, 3 ou 4 et préférentiellement égal à 2
 - . le symbole M représente de préférence le sodium et y est préférentiellement égal à 0.

35

- 15) Compositions détergentes selon la revendication 14), caractérisées en ce que ledit silicate de sodium cristallisé lamellaire est une phases α -, β -, γ - ou δ - de $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, de préférence δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

16) Compositions détergentes selon l'une quelconque des revendications 1) à 15), caractérisées en ce qu'elles comprennent en outre un carbonate de métal alcalin, en quantité pouvant aller de 5 à 30%, de préférence de 10 à 25% de leur poids.

5 17) Procédé de protection des articles en fibres textiles, colorés notamment, par lavage desdits articles à l'aide d'un milieu aqueux contenant de l'eau et une quantité efficace de composition détergente faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 16).

10 18) Procédé selon la revendication 17), caractérisé en ce que ledit milieu aqueux contient de l'ordre de 0,5 à 10 grammes/litre de ladite composition détergente.

19) Procédé selon la revendication 17) ou 18), caractérisé en ce que ledit lavage est réalisé à une température de l'ordre de 25 à 90°C, de préférence de 30 à 60°C.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/FR 99/00267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D3/12 C11D3/37 C11D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 19562 A (PROCTER & GAMBLE) 27 June 1996 see page 8, paragraph 4; claims 1,11 ---	1,17
P,A	WO 98 39401 A (RHODIA) 11 September 1998 see claims 1,5,9-32 ---	1-16
A	DATABASE WPI Week 9620 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-196723 XP002067064 & JP 08 067896 A (KAO ET AL.) , 12 March 1996 see abstract --- -/--	1,17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 April 1999

Date of mailing of the international search report

23/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bellingen, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. Application No

PCT/FR 99/00267

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 34 13 571 A (HOECHST) 24 October 1985 cited in the application see the whole document -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Patent Application No

PCT/FR 99/00267

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9619562 A	27-06-1996	AU 4415396 A	10-07-1996
		BR 9510455 A	26-05-1998
		CA 2208462 A	27-06-1996
		CN 1170431 A	14-01-1998
		CZ 9701885 A	12-11-1997
		EP 0799300 A	08-10-1997
		HU 77291 A	30-03-1998
		JP 10510874 T	20-10-1998
		NZ 298623 A	25-02-1999
		PL 320867 A	10-11-1997
		SK 82997 A	14-01-1998
WO 9839401 A	11-09-1998	AU 6333098 A	22-09-1998
DE 3413571 A	24-10-1985	EP 0164514 A	18-12-1985
		HK 85793 A	27-08-1993
		JP 1041116 B	04-09-1989
		JP 1685673 C	11-08-1992
		JP 60227895 A	13-11-1985
		PT 80259 A, B	01-05-1985
		US 4820439 A	11-04-1989
		US 4664839 A	12-05-1987

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No
PCT/FR 99/00267

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C11D3/12 C11D3/37 C11D11/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C11D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 96 19562 A (PROCTER & GAMBLE) 27 juin 1996 voir page 8, alinéa 4; revendications 1,11 ---	1,17
P, A	WO 98 39401 A (RHODIA) 11 septembre 1998 voir revendications 1,5,9-32 ---	1-16
A	DATABASE WPI Week 9620 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 96-196723 XP002067064 & JP 08 067896 A (KAO ET AL.) . 12 mars 1996 voir abrégé --- -/-	1,17

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 avril 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/04/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bellingen, I

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dém. Internationale No

PCT/FR 99/00267

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DE 34 13 571 A (HOECHST) 24 octobre 1985 cité dans la demande voir le document en entier -----</p>	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dém. Internationale No

PCT/FR 99/00267

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9619562 A	27-06-1996	AU 4415396 A BR 9510455 A CA 2208462 A CN 1170431 A CZ 9701885 A EP 0799300 A HU 77291 A JP 10510874 T NZ 298623 A PL 320867 A SK 82997 A	10-07-1996 26-05-1998 27-06-1996 14-01-1998 12-11-1997 08-10-1997 30-03-1998 20-10-1998 25-02-1999 10-11-1997 14-01-1998
WO 9839401 A	11-09-1998	AU 6333098 A	22-09-1998
DE 3413571 A	24-10-1985	EP 0164514 A HK 85793 A JP 1041116 B JP 1685673 C JP 60227895 A PT 80259 A, B US 4820439 A US 4664839 A	18-12-1985 27-08-1993 04-09-1989 11-08-1992 13-11-1985 01-05-1985 11-04-1989 12-05-1987